

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Valerie DE POILLY

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: COMPOSITION CONTAINING ASCORBIC ACID COMPOUND AND SCREENING AGENT,
METHOD OF USE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☒ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
60/418,347 October 16, 2002

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY
France

APPLICATION NUMBER
02 12079

MONTH/DAY/YEAR
September 30, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

☐ (B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Richard L. Treanor

Registration No. 36,379

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 19 MAI 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

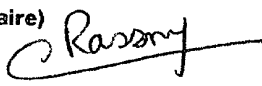
DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 30 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0212079 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 30 SEP. 2002		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL - D.I.P.I Catherine RASSON 6 rue Bertrand Sincholle 92585 CLICHY Cedex FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) OA02283/CR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____ ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition cosmétique ou dermatologique contenant un dérivé d'acide ascorbique et un filtre			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		
Code APE-NAF		
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 56 81 56	
N° de télécopie (facultatif)		01 47 56 73 88	
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 30 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0212079 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		OA02283/CR	
6 MANDATAIRE			
Nom		RASSON	
Prénom		Catherine	
Cabinet ou Société		L'ORÉAL	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sincholle	
	Code postal et ville	92585	CLICHY Cedex
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 47 56 81 56	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 47 56 73 88	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformati n)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)  30 Septembre 2002 Catherine RASSON		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. MARIELLO	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

La présente invention se rapporte à une composition aqueuse comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé, au moins un filtre U.V. comportant une fonction sulfonique, et au moins un polymère d'anhydride maléique, et à ses utilisations dans les domaines cosmétique et dermatologique, notamment pour dépigmenter la peau, prévenir et/ou lutter contre les taches cutanées, les rides et/ou les ridules de la peau, pour prévenir et/ou lutter contre les signes du vieillissement cutané.

- 5
- 10 L'invention se rapporte aussi à l'utilisation d'un polymère d'anhydride maléique pour obtenir un mélange aqueux homogène de sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé et de filtre U.V. sulfonique.

15 Il est connu d'introduire dans des compositions cosmétiques, divers actifs destinés à apporter des traitements spécifiques à la peau et/ou aux cheveux. Toutefois, certains de ces actifs présentent l'inconvénient d'être instables en milieu aqueux et de se dégrader facilement au contact de l'eau, en particulier à cause de phénomènes d'oxydation. Ils perdent ainsi rapidement leur activité au cours du temps et cette instabilité va à l'encontre de l'efficacité recherchée.

20 On cherche ainsi depuis longtemps à formuler l'acide ascorbique ou vitamine C, du fait de ses nombreuses propriétés bénéfiques. En particulier, l'acide ascorbique stimule la synthèse du tissu conjonctif et notamment du collagène, renforce les défenses du tissu cutané contre les agressions extérieures telles que les rayonnements ultraviolets et la pollution, compense la déficience en vitamine E de la peau, dépigmente la peau et possède une fonction anti-radicaux libres. Ces deux dernières propriétés en font un excellent candidat comme actif cosmétique ou dermatologique pour lutter contre le vieillissement de la peau ou prévenir celui-ci. Malheureusement, en raison de sa structure chimique d'alpha-cétolactone, l'acide ascorbique est très sensible à certains paramètres de l'environnement et notamment aux phénomènes d'oxydation. Il s'ensuit donc une dégradation rapide de l'acide ascorbique formulé en présence de ces paramètres, et plus particulièrement en présence d'oxygène, de lumière, d'ions métalliques, en fonction de la température, ou encore dans certaines conditions de pH (Pharm. Acta. Helv., 1969, 44, 611-667 ; STP Pharma, 1985, 4, 281-286).

25

30

35

Plusieurs solutions ont donc été envisagées dans l'art antérieur pour diminuer et/ou retarder la dégradation de l'acide ascorbique. Une de ces solutions a consisté à utiliser des dérivés d'acide ascorbique. Comme dérivés d'acide ascorbique, on peut citer par exemple les sels métalliques d'acide ascorbique phosphorylé et notamment l'ascorbylphosphate de magnésium.

40

Par ailleurs, on associe fréquemment à de tels actifs, des molécules capables d'aider les cellules à se défendre contre l'excès de radicaux libres photo-induits et notamment des filtres solaires (ou filtres U.V.), qui sont aptes à protéger la peau des agressions contre la peau, provoquées par le soleil et la lumière ultraviolette. Certains de ces filtres solaires particulièrement efficaces sont des composés hydrosolubles ayant une fonction sulfonique, et on a observé qu'il est très difficile

45

d'obtenir une composition stable et homogène quand la composition contient un tel filtre et un sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé.

5 Aussi, il subsiste le besoin d'une composition cosmétique et/ou dermatologique ayant une bonne stabilité bien que contenant à la fois des sels métalliques d'acide ascorbique phosphorylé et des filtres U.V. comportant une fonction sulfonique.

10 La demanderesse a découvert de façon surprenante que, alors que les chélatants habituels tels que l'EDTA (acide éthylènediamine tétracétique) et ses sels étaient inefficaces pour résoudre le problème de l'invention, l'utilisation d'un polymère particulier dans une composition contenant des sels métalliques d'acide ascorbique phosphorylé et des filtres comportant une fonction sulfonique, permettait de résoudre le problème d'incompatibilité de ces composés, et
15 d'obtenir des compositions homogènes.

Aussi, la présente invention a pour objet une composition aqueuse comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé, au moins un filtre U.V. hydrosoluble comportant au
20 moins une fonction sulfonique, et au moins un polymère d'anhydride maléique.

On entend par "milieu topiquement acceptable", un milieu compatible avec les tissus cutanés tels que la peau, le cuir chevelu, les cils, les sourcils, les cheveux, les ongles et les muqueuses. La composition de l'invention est destinée à une
25 application topique et elle peut constituer notamment une composition cosmétique ou dermatologique.

Le polymère utilisé permet l'obtention d'une composition aqueuse homogène de sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé et d'un filtre U.V. hydrosoluble
30 comportant au moins une fonction sulfonique.

Aussi, l'invention a encore pour objet l'utilisation d'un polymère d'anhydride maléique, pour obtenir une composition aqueuse homogène contenant au moins un sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé et au moins un filtre U.V. hydrosoluble comportant au moins une fonction sulfonique.
35

On entend par "homogène" une composition ne comportant pas de cristaux et ayant un aspect lisse à l'œil nu.

40 Polymères d'anhydride maléique

Selon l'invention, on entend par "polymère d'anhydride maléique", aussi bien les homopolymères que les copolymères d'anhydride maléique, et, de manière générale, tout polymère obtenu par polymérisation ou copolymérisation d'une ou plusieurs unités anhydride maléique, ces dernières étant optionnellement
45 hydrolysées, partiellement ou totalement. De préférence, on utilise dans la composition de l'invention, des polymères hydrophiles, c'est à dire des polymères ayant une solubilité dans l'eau, supérieure ou égale à 2 g/l.

Des polymères convenant plus particulièrement à la mise en œuvre de l'invention sont des polymères obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'une ou plusieurs unités anhydride maléique et dont les unités anhydride maléiques sont sous forme hydrolysée, et préférentiellement sous forme de sels alcalins, par exemple sous forme de sels de sodium, de potassium ou de lithium, les sels de sodium étant préférés.

Dans un aspect avantageux de l'invention, les polymères se présentent sous la forme de copolymères comportant des monomères anhydride maléique et des co-monomères choisis parmi l'acétate de vinyle, l'alcool vinylique, la vinylpyrrolidone, les oléfines comportant de 2 à 20 atomes de carbone comme l'octadécène, l'éthylène, l'isobutylène, le diisobutylène, l'isooctylène, et les alkylvinyléthers en particulier le méthylvinyl éther ou le stéarylvinyl éther, le styrène, et leurs mélanges.

Dans un aspect avantageux de l'invention, le polymère utilisé selon l'invention possède une fraction molaire en unité anhydride maléique comprise entre 0,1 et 1, et plus préférentiellement entre 0,4 et 0,9.

La masse molaire en poids des polymères d'anhydride maléique utilisés selon l'invention peut aller avantageusement de 1000 à 500 000 et de préférence de 1000 à 50 000.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le polymère utilisé est un copolymère de styrène et d'anhydride maléique, et notamment un copolymère de styrène et d'anhydride maléique dans un rapport 50/50.

Comme polymères particulièrement appropriés, on peut citer par exemple, le copolymère styrène/anhydride maléique (50/50) (nom CTFA : Sodium tyrene/maleic acid copolymer) sous forme de sel de sodium à 40% dans l'eau, commercialisé sous la référence SMA1000HNa® par la société ATOFINA.

Le polymère est présent dans la composition selon l'invention en quantité suffisante pour obtenir l'effet recherché, c'est à dire en quantité suffisante pour que le mélange de sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé et de filtre à fonction sulfonique soit stable et homogène. Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le rapport molaire entre la quantité d'unités anhydride maléique et le sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé varie de 0,005 à 10 et préférentiellement de 0,01 à 1.

De préférence, la quantité de polymère (en matière active) va de 0,05 à 30 % en poids, et plus particulièrement de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé

Le sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé peut être choisi parmi les ascorbyl phosphates de métal alcalin, les ascorbyl phosphates de métal alcalino-terreux, les ascorbyl phosphates de métal de transition, et leurs mélanges. On

peut citer notamment les ascorbyl phosphates de magnésium, de sodium, de potassium, de calcium, de zinc et leurs mélanges. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, il s'agit de l'ascorbyl phosphate de magnésium.

- 5 La quantité de sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé peut varier dans une large mesure selon le but recherché. Cette quantité peut aller par exemple de 0,1 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, plus particulièrement de 0,05 à 10 % en poids et mieux de 0,05 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10

Filtres U.V.

- Les filtres utilisés dans la composition de l'invention ont au moins une fonction sulfonique et sont hydrosolubles. Ils peuvent être choisis parmi les filtres sulfonés et/ou sulfonates hydrosolubles. Ces filtres peuvent être partiellement neutralisés par une base organique comme la triéthanolamine et l'éthylène diamine.

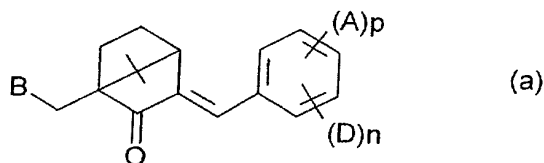
15

- Les filtres utilisés peuvent être notamment choisis parmi les dérivés sulfonés ou sulfonates du benzylidène camphre, de la benzophénone ou du phénylbenzimidazole, et leurs mélanges.

20

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, les filtres sulfonés ou sulfonates utilisés dans l'invention sont des dérivés du benzylidène camphre.

- 25 En particulier, les dérivés de benzylidène camphre utilisables dans l'invention présente la formule générale (a) suivante :



dans laquelle :

30

B représente -H ou -SO₃H,

$0 \leq p \leq 1$ avec B = -SO₃H quand p = 0,

35

$0 \leq n \leq 4$,

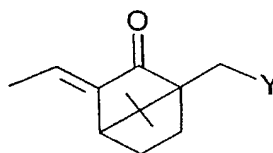
40

D représente un ou plusieurs radicaux alkyle ou alcoxy, identiques ou différents quand $n \geq 2$, linéaires ou ramifiés contenant de 1 à 18 atomes de carbone environ, un radical halogéno, un radical hydroxyle.

A, de préférence en méta ou en para, représente :

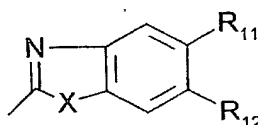
soit un radical SO₃H ;

soit un groupement :



5 dans lequel Y représente H ou SO₃H ;

soit un groupement :



10

dans lequel :

R₁₁ désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone environ ou le radical -SO₃H, R₁₁ étant -SO₃H lorsque B = -H,

15

R₁₂ désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone environ,

20

X est un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement -NR-, R étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone environ,

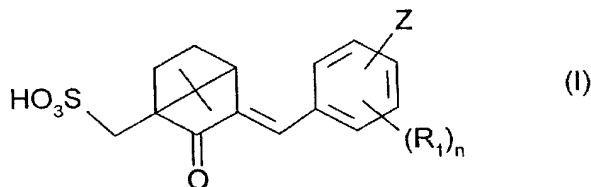
et dans laquelle au moins une fonction -SO₃H est éventuellement neutralisée.

25

On peut citer comme exemples particuliers de composés de formule (a) les dérivés de formules (I), (II), (III) suivantes :

Formule (I) :

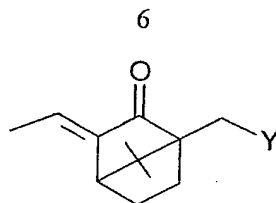
30



dans laquelle :

- Z, de préférence en position para ou méta, désigne un groupement

35



dans lequel Y représente -H ou -SO₃H, éventuellement neutralisé,

5 - n est égal à 0 ou est un nombre allant de 1 à 4 ($0 \leq n \leq 4$),

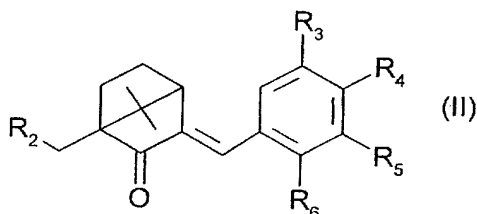
- R₁ représente un ou plusieurs radicaux alkyle ou alkoxy, identiques ou différents, linéaires ou ramifiés, contenant de préférence environ de 1 à 4 atomes de carbone.

10

Un composé de formule (I) particulièrement préféré est celui correspondant à n = 0, Z est en position para et Y = -SO₃H : l'acide benzène 1,4 [di(3-méthylidène-campho 10-sulfonique)], appelé aussi ou acide téréphtalylidène - di-camphosulfonique ou (selon la nomenclature CTFA) "Terephthalylidene Dicumphor Sulfonic Acid", et fabriqué sous le nom « MEXORYL SX » par la

15

Formule (II) :



20

dans laquelle :

- R₂ désigne un atome d'hydrogène ou un radical -SO₃H,

25

- R₃, R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un groupement hydroxyle, un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, linéaire ou ramifié, un radical alcényle ayant de 2 à 4 atomes de carbone environ, linéaire ou ramifié, un radical alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, un radical alcényloxy ayant de 2 à 4 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, un radical halogéno ; de plus un radical R₃ à R₆ seulement peut être un radical -SO₃H, au moins un des radicaux R₃ à R₆ désignant le radical -SO₃H quand R₂ est un atome d'hydrogène. Une ou plusieurs fonctions -SO₃H peuvent aussi être

30

35

On peut citer comme exemples particuliers les composés suivants de formule (II) dans laquelle :

- R₄ désigne le radical -SO₃H en position para du benzylidénecamphre et R₂, R₃, R₅ et R₆ désignent chacun un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'acide 4'-sulfo

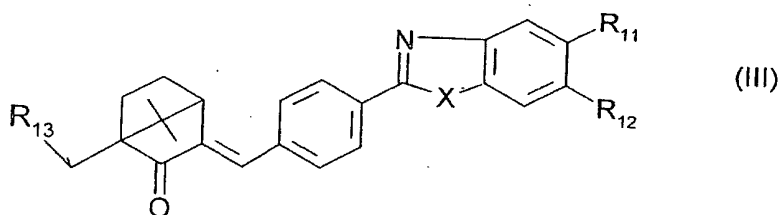
3-benzylidèncamphre (nom CTFA : Benzylidene Camphor Sulfonic Acid), fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par la société CHIMEX,

- 5 • R_3 , R_4 , R_5 et R_6 désignent chacun un atome d'hydrogène et R_2 désigne un radical $-SO_3H$, c'est-à-dire l'acide 3-benzylidène campho-10 sulfonique.
- 10 • R_4 désigne un radical méthyle en position para du benzylidèncamphre, R_5 un radical $-SO_3H$ et R_2 , R_3 et R_6 représentent un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'acide 4'-méthyl 3'-sulfo 3-benzylidèncamphre.
- 15 • R_4 désigne un atome de chlore en position para du benzylidèncamphre, R_5 un radical $-SO_3H$ et R_2 , R_3 et R_6 représentent un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'acide 4'-chloro 3'-sulfo 3-benzylidèncamphre.
- 20 • R_4 désigne un radical méthyle en position para du benzylidèncamphre, R_3 , R_5 et R_6 désignent un atome d'hydrogène et R_2 désigne un radical $-SO_3H$, c'est-à-dire l'acide 4'-méthyl 3-benzylidène campho 10-sulfonique.
- 25 • R_2 représente un radical $-SO_3H$, R_3 est un radical méthyle, R_4 un atome d'hydrogène, R_5 un radical tertibutyle, R_6 un radical hydroxyle, c'est-à-dire l'acide (3-t-butyl 2-hydroxy 5-méthyl) 3-benzylidène campho-10-sulfonique.
- 30 • R_2 représente un radical $-SO_3H$, R_3 est un radical méthoxy, R_4 un atome d'hydrogène, R_5 un radical tertibutyle, R_6 un radical hydroxyle, c'est-à-dire l'acide (3-t-butyl 2-hydroxy 5-méthoxy) 3-benzylidène campho-10-sulfonique.
- 35 • R_2 représente un radical $-SO_3H$, R_3 et R_5 désignent chacun un radical tertibutyle, R_4 un radical hydroxyle, R_6 un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'acide (3,5-diterbutyl 4-hydroxy) 3-benzylidène campho-10-sulfonique.
- 40 • R_4 représente un radical méthoxy en para, R_5 représente $-SO_3H$, les radicaux R_2 , R_3 et R_6 représentent H, c'est-à-dire l'acide 4'-méthoxy 3'-sulfo-3-benzylidène camphre.
- 45 • R_2 désigne un radical $-SO_3H$, R_3 et R_6 représentent H, R_4 et R_5 formant un radical méthylènedioxy, c'est-à-dire l'acide 3-(4,5-méthylènedioxy) benzylidène campho-10-sulfonique.
- 40 • R_2 représente un radical $-SO_3H$, R_4 un radical méthoxy et les radicaux R_3 , R_5 et R_6 représentent H, c'est-à-dire l'acide 3-(4-méthoxy) benzylidène campho-10-sulfonique.
- 45 • R_2 représente un radical $-SO_3H$, R_4 et R_5 sont tous deux un radical méthoxy et les radicaux R_3 et R_6 représentent H, c'est-à-dire l'acide 3-(4,5-diméthoxy) benzylidène campho-10-sulfonique.

- R_2 représente un radical $-\text{SO}_3\text{H}$, R_4 est un radical n-butoxy et les radicaux R_3 , R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'acide 3-(4-n.butoxy) benzylidène campho-10-sulfonique.
- 5 ◦ R_2 représente un radical $-\text{SO}_3\text{H}$, R_4 est un radical n-butoxy, R_5 est un radical méthoxy et R_3 et R_6 désignent tous deux un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'acide 3-(4-n.butoxy 5-méthoxy) benzylidène campho-10-sulfonique.

Formule (III) :

10



dans laquelle :

15

- R_{11} désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone environ ou un radical $-\text{SO}_3\text{H}$,
- R_{12} désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone environ,
- 20 - R_{13} désigne un atome d'hydrogène ou un radical $-\text{SO}_3\text{H}$,
- l'un au moins des radicaux R_{11} et R_{13} désignant un radical $-\text{SO}_3\text{H}$,
- 25 - X est un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement $-\text{NR}-$, R étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.

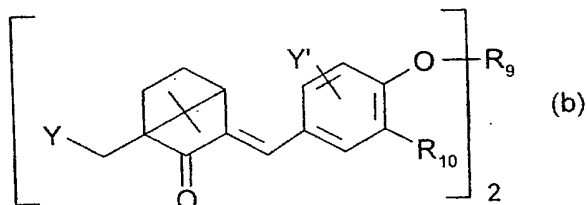
30

On peut citer comme exemple particulier de composé de formule (III) : le composé dans lequel X désigne un radical $-\text{NH}-$, R_{11} désigne un radical $-\text{SO}_3\text{H}$, R_{12} et R_{13} désignent tous deux un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'acide 2-[4-(camphométhylidène) phényl] benzimidazole-5-sulfonique.

35

Les composés de structures (I), (II), (III) sont décrits dans les documents US-A-4,585,597, FR-A-2,236,515, FR-A-2,282,426, FR-A-2,645,148, FR-A-2,430,938, et FR-A-2,592,380.

40 On peut citer comme autres exemples de dérivés du benzylidène camphre utilisables dans l'invention les composés de formule générale (b) suivante :



dans laquelle :

5 - R_9 désigne un radical divalent : $-(CH_2)_m-$ ou $-CH_2-CHOH-CH_2-$, m étant un nombre entier allant de 1 à 10 ($1 \leq m \leq 10$),

10 - R_{10} désigne un atome d'hydrogène, un radical alcoxy contenant de 1 à 4 atomes de carbone environ ou un radical divalent - O - relié au radical R_9 lorsque celui-ci est divalent lui aussi,

15 - Y et Y' désignent un atome d'hydrogène ou un radical $-SO_3H$, au moins un de ces radicaux Y ou Y' est différent de l'hydrogène. Là encore la fonction $-SO_3H$ peut être neutralisée.

On peut citer comme exemples particuliers, les composés suivants de formule (b) dans laquelle Y représente $-SO_3H$, Y' est $-H$, R_{10} est H et R_9 est $-CH_2-CH_2-$, c'est à dire l'acide éthylène bis [(4'-oxy benzylidène) 3-campho-10 sulfonique].

20 Comme autre filtre utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer aussi l'acide phénylbenzimidazole sulfonique (nom CTFA : Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid), commercialisé sous le nom commercial EUSOLEX 232 par la société MERCK.

25 La quantité de filtre(s) U.V. à fonction sulfonique peut varier dans une large mesure selon la protection solaire recherchée et le SPF souhaité pour la composition. Cette quantité (en matière active) peut aller par exemple 0,01 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, plus particulièrement de 0,02 à 5 % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.

Autres composés

35 Le milieu physiologiquement acceptable de la composition aqueuse selon l'invention comprend de l'eau. Il peut être plus particulièrement constitué d'eau et éventuellement d'un solvant organique physiologiquement acceptable choisi par exemple parmi les alcools inférieurs comportant de 1 à 8 atomes de carbone et en particulier de 1 à 6 atomes de carbone, comme l'éthanol, l'isopropanol, le propanol, le butanol ; les polyéthylène glycols ayant de 6 à 80 unités oxyde d'éthylène ; les polyols comme le propylène glycol, l'isoprène glycol, le butylène glycol, la glycérine, le sorbitol ; et leurs mélanges.

La composition selon l'invention a généralement un pH compatible avec la peau, allant de préférence de 2 à 7, et mieux de 3 à 6, ce pH variant selon les actifs acides contenus dans la composition.

5 Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes galéniques classiquement utilisées pour une application topique et notamment sous forme de solutions aqueuses ou hydroalcooliques, ou de gels aqueux, ou, quand une phase huileuse est ajoutée, sous forme d'émulsions huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H) ou multiple (triple : E/H/E ou H/E/H), ou de
10 dispersions d'une phase huileuse dans une phase aqueuse à l'aide de sphérules, ces sphérules pouvant être des nanoparticules polymériques telles que les nanosphères et les nanocapsules, ou des vésicules lipidiques de type ionique et/ou non ionique (liposomes, niosomes, oléosomes). Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

15 En outre, les compositions utilisées selon l'invention peuvent être plus ou moins fluides et avoir l'aspect d'une crème blanche ou colorée, d'une pommade, d'un lait, d'une lotion, d'un sérum, d'une pâte, d'une mousse. Elles peuvent être éventuellement appliquées sur la peau sous forme d'aérosol. Elles peuvent aussi
20 se présenter sous forme solide, et par exemple sous forme de stick.

Quand la composition utilisée selon l'invention comporte une phase huileuse, celle-ci contient de préférence au moins une huile, notamment une huile cosmétique. Elle peut contenir en outre d'autres corps gras.

25 Comme huiles utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydrosqualène ;
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides liquides
30 d'acides gras comportant de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société
35 Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité ;
- les esters et les éthers de synthèse, notamment d'acides gras, comme les huiles de formules R^1COOR^2 et R^1OR^2 dans laquelle R^1 représente le reste d'un acide gras comportant de 8 à 29 atomes de carbone, et R^2 représente une chaîne
40 hydrocarbonée, ramifiée ou non, contenant de 3 à 30 atomes de carbone, comme par exemple l'huile de Purcellin, l'isononanoate d'isononyl, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryl ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le
45 diisostéaryl-malate, le citrate de triisocétyle, les heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; les esters de polyol, comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol et le diisononanoate de

diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol comme le tétraisostéarate de pentaérythrityle ;

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, tels que les huiles de paraffine, volatiles ou non, et leurs dérivés, les huiles hydrocarbonées à chaîne ramifiée comportant de 10 à 20 atomes de carbone telles que l'isohexadécane, l'isododécane, les isoparaffines et leurs mélanges, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que l'huile de Parléam® ;
- des huiles essentielles naturelles ou synthétiques telles que, par exemple, les huiles d'eucalyptus, de lavandin, de lavande, de vétiver, de litsea cubeba, de citron, de santal, de romarin, de camomille, de sarriette, de noix de muscade, de cannelle, d'hysope, de carvi, d'orange, de géraniole, de cade et de bergamote ;
- les alcools et acides gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone, comme l'alcool ou l'acide cétylique, l'alcool stéarylique, l'acide stéarique, le mélange d'alcool cétylique et d'alcool stéarylique (alcool cétylstéarylique), l'octyl dodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique ;
- les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées comme celles décrites dans le document JP-A-2-295912 ;
- les huiles de silicone comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température ambiante, notamment les cyclopolydiméthylsiloxanes (cyclométhicones) telles que la cyclohexasiloxane ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényltriméthicones, les phényldiméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphénylsiloxanes, les diphenyl-diméthicones, les diphenylméthyldiphenyl trisiloxanes, les 2-phényléthyltriméthyl-siloxysilicates, et les polyméthylphénylsiloxanes ;
- leurs mélanges.

On entend par « huile hydrocarbonée » dans la liste des huiles citées ci-dessus, toute huile comportant majoritairement des atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement des groupements ester, éther, fluoré, acide carboxylique et/ou alcool.

Les autres corps gras pouvant être présents dans la phase huileuse sont par exemple les acides gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, comme l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide oléique ; les cires comme la lanoline, la cire d'abeille, la cire de Carnauba ou de Candellila, les cires de paraffine, de lignite ou les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite, les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène, les cires de Fischer-Tropsch ; les résines de silicone telles que la trifluorométhyl-C1-4-alkyldiméthicone et la trifluoropropyldiméthicone ; et les élastomères de silicone comme les produits commercialisés sous les dénominations « KSG » par la société Shin-Etsu, sous les dénominations « Trefil », « BY29 » ou « EPSX » par la société Dow Corning ou sous les dénominations « Gransil » par la société Grant Industries.

Ces corps gras peuvent être choisis de manière variée par l'homme du métier afin de préparer une composition ayant les propriétés, par exemple de consistance ou de texture, souhaitées.

Quand la composition selon l'invention est une émulsion eau-dans-huile (E/H) ou huile-dans-eau (H/E), la proportion de la phase huileuse de l'émulsion peut aller de 5 à 80 % en poids, et de préférence de 5 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les émulsions contiennent généralement au moins un émulsionnant choisi parmi les émulsionnants amphotères, anioniques, cationiques ou non ioniques, utilisés seuls ou en mélange, et éventuellement un co-émulsionnant. Les émulsionnants sont choisis de manière appropriée suivant l'émulsion à obtenir (E/H ou H/E). L'émulsionnant et le co-émulsionnant sont généralement présents dans la composition, en une proportion pouvant aller par exemple de 0,3 à 30 % en poids, et de préférence de 0,5 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Pour les émulsions E/H, on peut citer par exemple comme émulsionnants les diméthicone copolyols tels que le mélange de cyclométhicone et de diméthicone copolyol, vendu sous la dénomination « DC 5225 C » par la société Dow Corning, et les alkyl-diméthicone copolyols tels que le Laurylméthicone copolyol vendu sous la dénomination "Dow Corning 5200 Formulation Aid" par la société Dow Corning et le Cetyl diméthicone copolyol vendu sous la dénomination ABIL EM 90^R par la société Goldschmidt, ou le mélange polyglycéryl-4 isostéarate/cétyl diméthicone copolyol/hexyllaurate vendu sous la dénomination ABIL WE 09 par la société Goldschmidt. On peut y ajouter aussi un ou plusieurs co-émulsionnants. De manière avantageuse, le co-émulsionnant peut être choisi dans le groupe comprenant les esters alkylés de polyol. Comme esters alkylés de polyol, on peut citer notamment les esters de glycérol et/ou de sorbitan et par exemple l'isostéarate de polyglycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Isolan GI 34 par la société Goldschmidt, l'isostéarate de sorbitan, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 987 par la société ICI, l'isostéarate de sorbitan et de glycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 986 par la société ICI, et leurs mélanges.

On peut aussi utiliser comme tensioactif d'émulsions E/H, un organopolysiloxane solide élastomère réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné, tel que ceux obtenus selon le mode opératoire des exemples 3, 4 et 8 du document US-A-5,412,004 et des exemples du document US-A-5,811,487, notamment le produit de l'exemple 3 (exemple de synthèse) du brevet US-A-5,412,004. et tel que celui commercialisé sous la référence KSG 21 par la société Shin Etsu.

Pour les émulsions H/E, on peut citer par exemple comme émulsionnants, les tensioactifs non ioniques, et notamment les esters de polyols et d'acide gras à chaîne saturée ou insaturée comportant par exemple de 8 à 24 atomes de carbone et mieux de 12 à 22 atomes de carbone, et leurs dérivés oxyalkylénés,

c'est-à-dire comportant des unités oxyéthylénés et/ou oxypropylénés, tels les esters de glycéryle et d'acide gras en C_8-C_{24} , et leurs dérivés oxyalkylénés ; les esters de polyéthylène glycol et d'acide gras en C_8-C_{24} , et leurs dérivés oxyalkylénés ; les esters de sorbitol et d'acide gras en C_8-C_{24} , et leurs dérivés oxyalkylénés ; les esters de sucre (sucrose, glucose, alkylglucose) et d'acide gras en C_8-C_{24} , et leurs dérivés oxyalkylénés ; les éthers d'alcools gras ; les éthers de sucre et d'alcools gras en C_8-C_{24} , et leurs mélanges.

Comme ester de glycéryle et d'acide gras, on peut citer notamment le stéarate de glycéryle (mono-, di- et/ou tri-stéarate de glycéryle) (nom CTFA : glyceryl stearate) ou le ricinoléate de glycéryle, et leurs mélanges.

Comme ester de polyéthylène glycol et d'acide gras, on peut citer notamment le stéarate de polyéthylène glycol (mono-, di- et/ou tri-stéarate de polyéthylène glycol), et plus spécialement le monostéarate de polyéthylène glycol 50 OE (nom CTFA : PEG-50 stearate), le monostéarate de polyéthylène glycol 100 OE (nom CTFA : PEG-100 stearate et leurs mélanges.

On peut aussi utiliser des mélanges de ces tensioactifs, comme par exemple le produit contenant du Glyceryl stearate et du PEG-100 stearate, commercialisé sous la dénomination ARLACEL 165 par la société Uniqema, et le produit contenant du Glyceryl stearate (mono-distéarate de glycéryle) et du stéarate de potassium, commercialisé sous la dénomination TEGIN par la société Goldschmidt (nom CTFA : glyceryl stearate SE).

Comme ester d'acide gras et de glucose ou d'alkylglucose, on peut citer en particulier le palmitate de glucose, les sesquistéarates d'alkylglucose comme le sesquistéarate de méthylglucose, les palmitates d'alkylglucose comme le palmitate de méthylglucose ou d'éthylglucose, les esters gras de méthylglucoside et plus spécialement le diester de méthylglucoside et d'acide oléique (nom CTFA : Methyl glucose dioleate) ; l'ester mixte de méthylglucoside et du mélange acide oléique / acide hydroxystéarique (nom CTFA : Methyl glucose dioleate/hydroxystearate) ; l'ester de méthylglucoside et d'acide isostéarique (nom CTFA : Methyl glucose isostearate) ; l'ester de méthylglucoside et d'acide laurique (nom CTFA : Methyl glucose laurate) ; le mélange de monoester et de diester de méthylglucoside et d'acide isostéarique (nom CTFA : Methyl glucose sesqui-isostearate) ; le mélange de monoester et de diester de méthylglucoside et d'acide stéarique (nom CTFA : Methyl glucose sesquisteate) et en particulier le produit commercialisé sous la dénomination Glucate SS par la société AMERCHOL, et leurs mélanges.

Comme éthers oxyéthylénés d'acide gras et de glucose ou d'alkylglucose, on peut citer par exemple les éthers oxyéthylénés d'acide gras et de méthylglucose, et en particulier l'éther de polyéthylène glycol de diester de méthyl glucose et d'acide stéarique à environ 20 moles d'oxyde d'éthylène (nom CTFA : PEG-20 methyl glucose distearate) tel que le produit commercialisé sous la dénomination Glucam E-20 distearate par la société AMERCHOL ; l'éther de polyéthylène glycol du mélange de monoester et de diester de méthyl glucose et d'acide

stéarique à environ 20 moles d'oxyde d'éthylène (nom CTFA : PEG-20 methyl glucose sesquistearate) et en particulier le produit commercialisé sous la dénomination Glucamate SSE-20 par la société AMERCHOL et celui commercialisé sous la dénomination Grillocose PSE-20 par la société
5 GOLDSCHMIDT, et leurs mélanges.

Comme esters de sucrose, on peut citer par exemple le palmito-stéarate de saccharose, le stéarate de saccharose et le mono laurate de saccharose.

10 Comme éthers d'alcools gras, on peut citer par exemple les éthers de polyéthylène glycol et d'alcool gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, et notamment de 10 à 22 atomes de carbone, tels que les éthers de polyéthylène glycol et d'alcools cétylique, stéarylique, cetéarylique (mélange d'alcools cétylique et stéarylique). On peut citer par exemple les éthers comportant de 1 à 200 et de
15 préférence de 2 à 100 groupes oxyéthylénés, tels que ceux de nom CTFA Ceteareth-20, Ceteareth-30, et leurs mélanges.

Comme éthers de sucre, on peut citer notamment les alkylpolyglucosides, et par exemple le decylglucoside comme le produit commercialisé sous la dénomination
20 MYDOL 10 par la société Kao Chemicals, le produit commercialisé sous la dénomination PLANTAREN 2000 par la société Henkel, et le produit commercialisé sous la dénomination ORAMIX NS 10 par la société Seppic ; le caprylyl/capryl glucoside comme le produit commercialisé sous la dénomination ORAMIX CG 110 par la Société Seppic ou sous la dénomination LUTENSOL GD
25 70 par la Société BASF ; le laurylglucoside comme les produits commercialisés sous les dénominations PLANTAREN 1200 N et PLANTACARE 1200 par la société Henkel ; le coco-glucoside comme le produit commercialisé sous la dénomination PLANTACARE 818/UP par la société Henkel ; le cétostéaryl glucoside éventuellement en mélange avec l'alcool cétostéarylique,
30 commercialisé par exemple sous la dénomination MONTANOV 68 par la société Seppic, sous la dénomination TEGO-CARE CG90 par la société Goldschmidt et sous la dénomination EMULGADE KE3302 par la société Henkel, ainsi que l'arachidyl glucoside, par exemple sous la forme du mélange d'alcools arachidique et béhénique et d'arachidyl glucoside commercialisé sous la
35 dénomination MONTANOV 202 par la société Seppic. et leurs mélanges

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la composition se présente sous forme d'émulsions H/E.

40 De façon connue, la composition cosmétique ou dermatologique de l'invention peut contenir également un ou plusieurs adjuvants habituels dans le domaine cosmétique ou dermatologique. Comme adjuvants, on peut citer par les gélifiants, les actifs, les conservateurs, les antioxydants, les parfums, les solvants, les charges, les filtres solaires (= filtres U.V.) autres que ceux indiqués ci-dessus, les
45 matières colorantes, les agents basiques (triéthanolamine, diéthanolamine, soude) ou acides et encore les vésicules lipidiques ou tout autre type de vecteur (nanocapsules, microcapsules, etc...), et leurs mélanges. Ces adjuvants sont utilisés dans les proportions habituelles dans le domaine cosmétique, et par

exemple de 0,01 à 30 % du poids total de la composition, et ils sont, selon leur nature, introduits dans la phase aqueuse de la composition ou dans une phase huileuse quand elle est présente, ou encore dans des vésicules ou tout autre type de vecteur. Ces adjuvants ainsi que leurs concentrations doivent être tels qu'ils ne modifient pas la propriété recherchée pour l'émulsion de l'invention.

Ainsi, selon la fluidité de la composition que l'on souhaite obtenir, on peut incorporer dans la composition, un ou plusieurs gélifiants, notamment hydrophiles, c'est-à-dire solubles ou dispersibles dans l'eau. Comme gélifiants hydrophiles, on peut citer par exemple les polymères carboxyvinyliques modifiés ou non, tels que les produits commercialisés sous les dénominations Carbopol (nom CTFA : carbomer) et Pemulen (nom CTFA : Acrylates/C10-30 alkyl acrylate crosspolymer) par la société Goodrich ; les polyacrylamides ; les polymères et copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, éventuellement réticulés et/ou neutralisés, comme le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) commercialisé par la société Hoechst sous la dénomination « Hostacerin AMPS » (nom CTFA : ammonium polyacryldiméthyltauramide) ; les copolymères anioniques réticulés d'acrylamide et d'AMPS, se présentant sous la forme d'une émulsion E/H, tels ceux commercialisés sous le nom de SEPIGEL 305 (nom C.T.F.A. : Polyacrylamide / C13-14 Isoparaffin / Laureth-7) et sous le nom de SIMULGEL 600 (nom C.T.F.A. : Acrylamide / Sodium acryloyldiméthyltaurate copolymer / Isohexadecane / Polysorbate 80) par la société SEPPIC ; les biopolymères polysaccharidiques comme la gomme de xanthane, la gomme de guar, les alginates, les celluloses modifiées ; et leurs mélanges. La quantité de gélifiants dépend du but recherché. La quantité de gélifiants peut aller par exemple de 0,01 à 10 % et de préférence de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les charges qui peuvent être utilisées dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple, outre les pigments, la poudre de silice ; le talc ; les particules de polyamide et notamment celles vendues sous la dénomination ORGASOL par la société Atochem ; les poudres de polyéthylène ; les micro-sphères à base de copolymères acryliques, telles que celles en copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/ méthacrylate de lauryle vendues par la société Dow Corning sous la dénomination de POLYTRAP ; les poudres expansées telles que les microsphères creuses et notamment, les microsphères commercialisées sous la dénomination EXPANCEL par la société Kemanord Plast ou sous la dénomination MICROPEARL F 80 ED par la société Matsumoto ; les microbilles de résine de silicone telles que celles commercialisées sous la dénomination TOSPEARL par la société Toshiba Silicone ; et leurs mélanges. Ces charges peuvent être présentes dans des quantités allant de 0 à 20 % en poids et de préférence de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Comme actifs utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple, les enzymes (par exemple lactoperoxydase, lipase, protéase, phospholipase, cellulases) ; les flavonoïdes ; les agents hydratants tels que les hydrolysats de protéines ; le hyaluronate de sodium ; les polyols comme la glycérine, les glycols comme les polyéthylène glycols, et les dérivés de sucre ; les

anti-inflammatoires ; les oligomères procyanidoliques ; les vitamines comme la vitamine A (rétinol), la vitamine E (tocophérol), la vitamine C (acide ascorbique), la vitamine B5 (panthénol), la vitamine B3 (niacinamide), les dérivés de ces vitamines (notamment esters) et leurs mélanges ; l'urée ; la caféine ; les
5 dépigmentants tels que l'acide kojique, l'hydroquinone et l'acide caféique ; l'acide salicylique et ses dérivés ; les alpha-hydroxyacides tels que l'acide lactique et l'acide glycolique et leurs dérivés ; les rétinoïdes tels que les caroténoïdes et les dérivés de vitamine A ; l'hydrocortisone ; la mélatonine ; les extraits d'algues, de champignons, de végétaux, de levures, de bactéries ; les stéroïdes ; les actifs
10 anti-bactériens comme le 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy diphenyl éther (ou triclosan), le 3,4,4'-trichlorocarbanilide (ou triclocarban) et les acides indiqués ci-dessus et notamment l'acide salicylique et ses dérivés ; les agents matifiants comme les fibres ; les agents tenseurs ; les céramides ; les huiles essentielles ; et leurs mélanges ; et tout actif approprié pour le but final de la composition.

15 Comme exemples de stéroïdes, on peut citer la déhydroépiandrosterone (ou DHEA), ainsi que (1) ses précurseurs et dérivés biologiques, en particulier les sels et esters de DHEA, tels que le sulfate et le salicylate de DHEA, la 7-hydroxy DHEA, la 7-céto DHEA, les esters de 7-hydroxy et 7-céto DHEA, notamment la 3-
20 beta-acétoxy-7-oxo DHEA, et (2) ses précurseurs et dérivés chimiques, en particulier les sapogénines telles que la diosgénine ou l'hécogénine, et/ou leurs dérivés tels que l'acétate d'hécogénine, et/ou les extraits naturels en contenant et notamment les extraits de Dioscorées, tels que l'igname sauvage (Wild Yam).

25 Les filtres U.V. organiques autres que ceux à fonction sulfonique décrits ci-dessus, peuvent être présents en une quantité en matière active allant de 0,01 à 20 % en poids de matière active, de préférence de 0,1 à 15 % en poids, et mieux 0,2 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30 Comme exemples de filtres organiques, actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, pouvant être ajoutés dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple, les dérivés de l'acide para-aminobenzoïque ; les dérivés salicyliques tels que le salicylate d'éthyl hexyle vendu sous le nom commercial NEO HELIOPAN OS par
35 Haarmann et Reimer ; les dérivés du dibenzoylméthane tels que le Butyl Methoxydibenzoylméthane vendu notamment sous le nom commercial PARSOL 1789 par Hoffmann La Roche ; les dérivés cinnamiques tels que l'éthylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial PARSOL MCX par Hoffmann La Roche ; les dérivés de β,β' -diphénylacrylate tels que l'octocrylene (α -
40 cyano- β,β' -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle) vendu sous le nom commercial UVINUL N539 par la société BASF ; les dérivés de la benzophénone tels que la Benzophénone-1 vendu sous le nom commercial UVINUL 400 par BASF, la Benzophénone-2 vendu sous le nom commercial UVINUL D50 par BASF, la Benzophénone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial UVINUL M40 par BASF, la Benzophénone-4 vendu sous le nom commercial UVINUL MS40 par
45 BASF ; les Dérivés du benzylidène camphre tels que le 4-Méthylbenzylidène camphre vendu sous le nom commercial EUSOLEX 6300 par MERCK ; les dérivés du phenyl benzimidazole tels que le Benzimidazilate vendu sous le nom commercial NEO HELIOPAN AP par Haarmann et Reimer ; les dérivés de la

triazine tels que l'Anisotriazine vendu sous le nom commercial TINOSORB S par CIBA GEIGY et l'éthylhexyl triazone vendu notamment sous le nom commercial UVINUL T150 par BASF ; les dérivés du phenyl benzotriazole tels que Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom commercial SILATRIZOLE par Rhodia Chimie ; les dérivés anthraniliques tels que le Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial NEO HELIOPAN MA par Haarmann et Reimer ; les dérivés d'imidazolines ; les dérivés du benzalmalonate ; et leurs mélanges.

La composition selon l'invention peut constituer une composition cosmétique ou dermatologique et elle peut être utilisée dans toutes les applications habituelles de la vitamine C et de ses dérivés. Elle peut être utilisée notamment pour dépigmenter et/ou blanchir la peau, prévenir et/ou lutter contre les taches cutanées, les rides et/ou les ridules de la peau, pour prévenir et/ou lutter contre les signes du vieillissement cutané et/ou contre les méfaits des rayonnements UV. Elle peut aussi permettre de tonifier, régénérer et/ou lisser les ridules de la peau, et/ou pour renforcer les tissus cutanés contre les agressions de l'environnement. Elle peut être utilisée aussi pour traiter les taches de vieillissement qui apparaissent sur la peau avec l'âge.

Aussi, l'invention a encore pour objet l'utilisation cosmétique de la composition telle que définie ci-dessus pour dépigmenter et/ou blanchir la peau, prévenir et/ou lutter contre les taches cutanées, les rides et/ou les ridules de la peau, pour prévenir et/ou lutter contre les signes du vieillissement cutané et/ou contre les méfaits des rayonnements U.V.

L'invention a aussi pour objet un procédé de traitement cosmétique destiné à dépigmenter et/ou blanchir la peau, prévenir et/ou lutter contre les taches cutanées, les rides et/ou les ridules de la peau, prévenir et/ou lutter contre les signes du vieillissement cutané et/ou contre les méfaits des rayonnements UV, comprenant l'application sur la peau d'une composition telle que définie ci-dessus.

Elle a encore pour objet l'utilisation de la composition telle que définie ci-dessus pour la fabrication d'une pommade destinée à traiter les taches de vieillissement.

Les exemples ci-après de compositions selon l'invention sont donnés à titre d'illustration et sans caractère limitatif. Les noms sont donnés en dénominations CTFA ou en noms chimiques. Les quantités y sont données en % en poids, sauf mention contraire.

Exemple 1 selon l'invention

Eau	95,8	%
Magnesium ascorbyl phosphate	0,1	%
Sodium tyrene/maleic acid copolymer (SMA1000HNa)	1	%
Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid (matière première à 33 % en matière active dans l'eau)	3,1	%

(soit 1 % de matière active)

Le pH de la solution est de 2,0. On obtient une solution limpide.

5

Exemple 2 comparatif

	Eau	96,4 %
	Ascorbyl phosphate de magnésium	0,1 %
10	Disodium EDTA	0,4 %
	Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid (matière première à 33 % en matière active dans l'eau)	3,1 %
	(soit 1 % de matière active)	

15 Le pH de la solution est de 2,0. Il se forme un précipité dans la solution. Cet exemple montre que l'EDTA connu comme chélatant ne permet pas de résoudre le problème d'incompatibilité entre l'ascorbyl phosphate de magnésium et le filtre sulfonique.

20

Exemple 3 comparatif

	Eau	96,8 %
	Magnesium ascorbyl phosphate	0,1 %
25	Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid (matière première à 33 % en matière active dans l'eau)	3,1 %
	(soit 1 % de matière active)	

30 Le pH de la solution est de 1,5. Il se forme un précipité dans la solution. Cet exemple montre l'incompatibilité entre l'ascorbyl phosphate de magnésium et le filtre sulfonique.

35 Pour les exemples 1 à 3, le mode opératoire est le suivant :
On met dans l'eau l'ascorbyl phosphate de magnésium, ou ajoute le polymère ou l'EDTA puis le filtre U.V.

Exemple 4 comparatif

40 *Phase A :*

	Glycerine	3 %
	Methyl paraben (conservateur)	0,25 %
	Phenoxyethanol (conservateur)	0,5 %
45	Eau	qsp 100 %

Phase B :

	Gomme de xanthane	0,2 %
	Ammonium polyacryloyldimethyl taurate (Hostacerin AMPS)	1 %

	Acrylates/C10-30 alkyl acrylate crosspolymer	0,2 %
	<i>Phase C :</i>	0,2 %
	Triethanolamine	
5	<i>Phase D :</i>	2 %
	Eau	
	Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid (matière première à 33 % en matière active dans l'eau)	3,1 %
	(soit 1 % de matière active)	
10	Triethanolamine	0,25 %
	<i>Phase E :</i>	1 %
	Diméthicone	1 %
15	Isononyl isononate	
	Cetearyl alcohol (and) Ceteareth-30 (Emulgator E-2209 de la société Goldschmidt)	1 %
	Ethylhexyl methoxycinnamate	1 %
	Acrylates copolymer	0,25 %
20	Cyclopentasiloxane	0,5 %
	<i>Phase F :</i>	2 %
	Eau	0,1 %
	Magnesium ascorbyl phosphate	0,2 %
25	Tetrasodium EDTA	

Mode opératoire : on mélange successivement les phases A à F en les introduisant l'une après l'autre.

- 30 La composition obtenue n'est pas homogène et contient de nombreux cristaux. Cet exemple montre que l'EDTA connu comme chélatant ne permet pas de résoudre le problème d'incompatibilité entre l'ascorbyl phosphate de magnésium et le filtre sulfonique.

35 Exemple 5 selon l'invention (Emulsion H/E)

	<i>Phase A :</i>	3 %
	Glycerine	0,25 %
	Methyl paraben (conservateur)	0,5 %
40	Phenoxyethanol (conservateur)	qsp 100 %
	Eau	
	<i>Phase B :</i>	0,2 %
	Gomme de xanthane	1 %
45	Ammonium polyacryloyldimethyl taurate (Hostacerin AMPS)	0,2 %
	Acrylates/C10-30 alkyl acrylate crosspolymer (Pemulen)	

<i>Phase C :</i>		
	Triethanolamine	0,2 %
<i>Phase D :</i>		
5	Eau	2 %
	Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid (matière première à 33 % en matière active dans l'eau)	3,1 %
	(soit 1 % de matière active)	
10	Triethanolamine	0,25 %
<i>Phase E :</i>		
	Dimethicone	1 %
	Isononyl isononate	1 %
15	Cetearyl alcohol (and) Ceteareth-30 (Emulgator E-2209 de la société Goldschmidt)	1 %
	Ethylhexyl methoxycinnamate	1 %
	Acrylates copolymer	0,25 %
	Cyclopentasiloxane	0,5 %
20	<i>Phase F :</i>	
	Eau	2 %
	Magnesium ascorbyl phosphate	0,1 %
	Sodium tyrene/maleic acid copolymer (SMA1000HNa)	1 %
25	La composition obtenue est fluide, lisse et homogène à l'œil nu. Elle peut être utilisée comme composition photoprotectrice permettant de traiter et de lutter contre les signes du vieillissement cutané (anti-âge).	
30	<u>Exemple 6 selon l'invention (Emulsion H/E)</u>	
	<i>Phase A :</i>	
	Glycerine	3 %
	Methyl paraben (conservateur)	0,25 %
	Phenoxyethanol (conservateur)	0,5 %
35	Acide kojique	1 %
	Eau	qsp 100 %
	<i>Phase B :</i>	
	Gomme de xanthane	0,2 %
40	Ammonium polyacryloyldimethyl taurate (Hostacerin AMPS)	1 %
	Acrylates/C10-30 alkyl acrylate crosspolymer (Pemulen)	0,2 %
	<i>Phase C :</i>	
45	Triethanolamine	0,2 %

Phase D :

	Eau	2	%
	Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid (matière première à 33 % en matière active dans l'eau)	3,1	%
		(soit 1 % de matière active)	
5	Triethanolamine	0,25	%

Phase E :

	Diméthicone	1	%
10	Isononyl isononate	1	%
	Cetearyl alcohol (and) Cetearéth-30 (Emulgator E-2209 de la société Goldschmidt)	1	%
	Ethylhexyl methoxycinnamate	1	%
	Acrylates copolymer	0,25	%
15	Cyclopentasiloxane	0,5	%

Phase F :

	Eau	2	%
	Magnesium ascorbyl phosphate	0,1	%
20	Sodium tyrene/maleic acid copolymer (SMA1000HNa)	1	%

La composition obtenue est fluide, lisse et homogène à l'œil nu. Elle peut être utilisée comme composition dépigmentante et photoprotectrice, permettant de lutter contre l'apparition des taches.

REVENDICATIONS

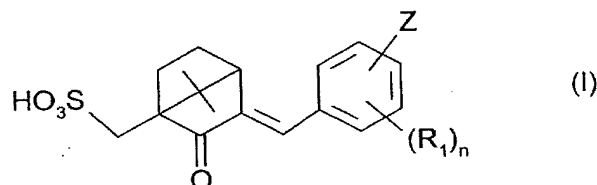
1. Composition aqueuse comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé, au moins un filtre U.V. hydrosoluble comportant au moins une fonction sulfonique, et au moins un polymère d'anhydride maléique.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère est un homopolymère ou un copolymère.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les unités anhydride maléique du polymère sont sous forme hydrolysée et sous forme de sels alcalins.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est un copolymère comportant des monomères anhydride maléique et des co-monomères choisis parmi l'acétate de vinyle, l'alcool vinylique, la vinylpyrrolidone, les oléfines comportant de 4 à 12 atomes de carbone, les alkylvinyléthers, le styrène, et leurs mélanges.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère possède une fraction molaire en unité anhydride maléique comprise entre 0,1 et 1.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est sous forme de sel de sodium.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est un copolymère de styrène et d'anhydride maléique.
8. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le copolymère de styrène et d'anhydride maléique est dans un rapport 50/50.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport molaire entre la quantité d'unités anhydride maléique et le sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé va de 0,005 à 10.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est présent en une quantité allant de 0,05 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé est choisi parmi les ascorbyl phosphates de métal alcalin, les ascorbyl phosphates de métal alcalino-terreux, les ascorbyl phosphates de métal de transition, et leurs mélanges.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé est l'ascorbyl phosphate de magnésium.

5 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé est présent en une quantité allant de 0,21 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

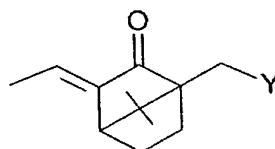
10 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le filtre peut être choisi parmi les dérivés sulfonés ou sulfonatés du benzylidène camphre, de la benzophénone, du phénylbenzimidazole, et leurs mélanges.

15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le filtre est un dérivé du benzylidène camphre présentant la formule (I) suivante :



20 dans laquelle :

- Z désigne un groupement



25 dans lequel Y représente -H ou -SO₃H, éventuellement neutralisé,

- n est égal à 0 ou est un nombre allant de 1 à 4,

30 - R₁ représente un ou plusieurs radicaux alkyle ou alkoxy, identiques ou différents, linéaires ou ramifiés, contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

16. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le filtre est l'acide benzène 1,4 [di(3-méthylidène campho-10-sulfonique)].

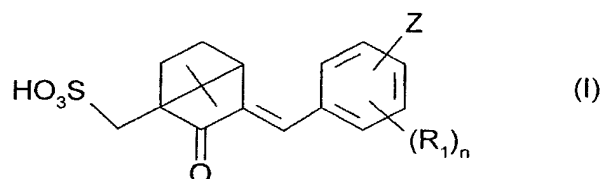
35 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le filtre est un dérivé du benzylidène camphre présentant la formule (II) suivante :

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé est l'ascorbyl phosphate de magnésium.

5 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé est présent en une quantité allant de 0,1 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

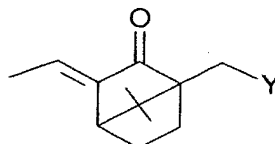
10 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le filtre peut être choisi parmi les dérivés sulfonés ou sulfonates du benzylidène camphre, de la benzophénone, du phénylbenzimidazole, et leurs mélanges.

15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le filtre est un dérivé du benzylidène camphre présentant la formule (I) suivante :



20 dans laquelle :

- Z désigne un groupement



25

dans lequel Y représente -H ou -SO₃H, éventuellement neutralisé,

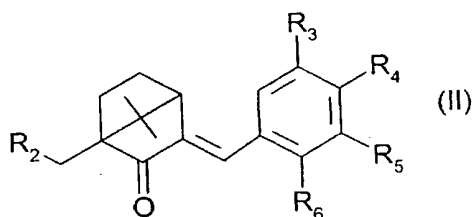
- n est égal à 0 ou est un nombre allant de 1 à 4,

30 - R₁ représente un ou plusieurs radicaux alkyle ou alkoxy, identiques ou différents, linéaires ou ramifiés, contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

16. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le filtre est l'acide benzène 1,4 [di(3-méthylidène campho-10-sulfonique)].

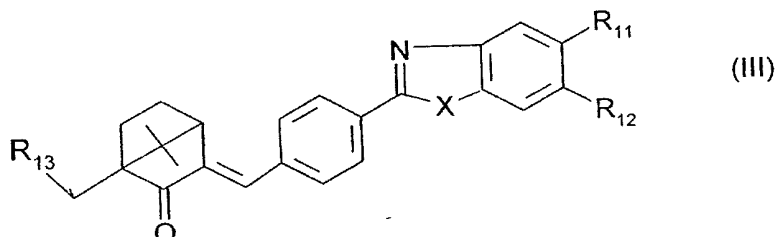
35

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le filtre est un dérivé du benzylidène camphre présentant la formule (II) suivante :



dans laquelle :

- R₂ désigne un atome d'hydrogène ou un radical -SO₃H,
 - R₃, R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un groupement hydroxyle, un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, linéaire ou ramifié, un radical alcényle ayant de 2 à 4 atomes de carbone environ, linéaire ou ramifié, un radical alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, un radical alcényloxy ayant de 2 à 4 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, un radical halogéno ; de plus un radical R₃ à R₆ seulement peut être un radical -SO₃H, au moins un des radicaux R₃ à R₆ désignant le radical -SO₃H quand R₂ est un atome d'hydrogène.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le filtre est un dérivé du benzylidène camphre présentant la formule (III) suivante :



dans laquelle :

- R₁₁ désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone environ ou un radical -SO₃H,
- R₁₂ désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone environ,
- R₁₃ désigne un atome d'hydrogène ou un radical -SO₃H,
- l'un au moins des radicaux R₁₁ et R₁₃ désignant un radical -SO₃H,
- X est un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement -NR-, R étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de filtre(s) va de 0,01 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 5 20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une émulsion, de préférence une émulsion H/E.
- 10 21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue une composition cosmétique ou dermatologique.
- 15 22. Utilisation cosmétique d'une composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 20, pour dépigmenter et/ou blanchir la peau, prévenir et/ou lutter contre les taches cutanées, les rides et/ou les ridules de la peau, pour prévenir et/ou lutter contre les signes du vieillissement cutané et/ou contre les méfaits des rayonnements U.V.
- 20 23. Procédé de traitement cosmétique de la peau, destiné à dépigmenter et/ou blanchir la peau, prévenir et/ou lutter contre les taches cutanées, les rides et/ou les ridules de la peau, prévenir et/ou lutter contre les signes du vieillissement cutané et/ou contre les méfaits des rayonnements U.V., comprenant l'application sur la peau, d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.
- 25 24. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, pour la fabrication d'une pommade destinée à traiter les taches de vieillissement.
- 30 25. Utilisation d'un polymère d'anhydride maléique, pour obtenir une composition aqueuse homogène contenant au moins un sel métallique d'acide ascorbique phosphorylé et au moins un filtre U.V. hydrosoluble comportant au moins une fonction sulfonique.

reçue le 17/10/02



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° ... / ...
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		OA02283/BN/CR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 12 07 9	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition cosmétique ou dermatologique contenant un dérivé d'acide ascorbique et un filtre			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		DE POILLY	
Prénoms		Valérie	
Adresse	Rue	9 Impasse de l'église	
	Code postal et ville	94120	FONTENAY SOUS BOIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
30 Septembre 2002 Catherine RASSON			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Docket No.: 230016US

Filing Date: Herewith



22850